

Radiation-curable binder for powder slurry, is formed by polymer-analogous reaction of (meth)acrylate copolymer of preset conversion degree of epoxide group, with specific acid, within preset average residence time

Patent Assignee: BASF AG

Inventors: BINDER H; NEUMANN P

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
US 20010027234	A1	20011004	US 2001824762	A	20010404	200206	B
DE 10016652	A1	20011018	DE 1016652	A	20000404	200206	
EP 1142915	A1	20011010	EP 2001108413	A	20010403	200206	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1016652 A (20000404)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
US 20010027234	A1		5	C08F-008/00	
DE 10016652	A1			C09D-133/10	
EP 1142915	A1	G		C08F-008/00	

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

Abstract:

US 20010027234 A1

NOVELTY A radiation-curable low additive content binder is obtained by

polymer-analogous reaction of epoxy-functional (meth)acrylate copolymer A with olefinically unsaturated 3-6C aliphatic monocarboxylic acid(s), in a continuously operated reactor, in absence of solvent, at 130-170degreesC, with conversion degree of epoxide group of copolymer A of 90% or more, within average residence time of less than 13-22 minutes.

DETAILED DESCRIPTION An uncross-linked, radiation-curable binder of low additive content is obtained by polymer-analogous reaction of epoxy-functional (meth)acrylate copolymer A with olefinically unsaturated 3-6C aliphatic monocarboxylic acid(s), in a continuously operated reactor, in absence of solvent, at 130-170degreesC. The polymer-analogous reaction of copolymer A takes place with 2 equivalence of carboxylic acid B based on epoxide groups of copolymer A, in absence of reaction accelerator for epoxide-carboxylic acid reaction and in absence of polymerization inhibitor. The average residence time for achieving degree of conversion of epoxide group of copolymer A of 90% or more, does not exceeds maximum average residence time which shortens with increasing reaction temperature, and is 32 minutes at 130degreesC, 25 minutes at 140degreesC, 20 minutes at 150degreesC, 17 minutes at 160degreesC and 13 minutes at 170degreesC.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

- (i) preparation of radiation-curable binder of no additive content by polymer-analogous reaction;
- (ii) a clear coat material, powder coating material, packaging varnish or powder slurry which comprises the radiation-curable binder.

USE For clearcoat material, topcoat material, powder coating material, packaging varnish and powder slurry (claimed).

ADVANTAGE The uncross-linked radiation-curable binder is transparent and undcolored, and contains less amount of additives. The film-forming binder is radiation-curable especially ultraviolet-curable. The binder has improved curing

property, optical properties, and improved weathering stability at cured state by minimizing the amounts of low molecular mass by-products, secondary constituents such as inhibitors, reaction accelerator and catalyst. The reaction products contain virtually more by-products and are advantageous binders for clear coat and powder coating materials.

pp; 5 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Property: The degree of conversion of epoxide group of copolymer, is 95% or more.

Preferred Reactor: The continuously operated reactor is extruder.

Preferred Condition: The reaction temperature in the extruder is 140-160degreesC, and average residence time of 10-15 minutes.

Preferred Composition: The copolymer A is alkyl (meth)acrylate copolymer containing in copolymerized form, from 5-60 weight% of comonomer containing the reacting epoxide groups based on the overall weight of the copolymer.

Preferred Binder: The radiation-curable binder is transparent and undiscolored.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 14227888

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 1 142 915 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(51) Int Cl.7: C08F 8/00

(21) Anmeldenummer: 01108413.4

(22) Anmeldetag: 03.04.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 04.04.2000 DE 10016652

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Binder, Horst
68623 Lampertheim (DE)
- Neumann, Petra
67459 Böhl-Iggelheim (DE)

(74) Vertreter: Kinzebach, Werner, Dr. et al

Patentanwälte,
Reitstötter, Kinzebach & Partner,
Ludwigsplatz 4
67059 Ludwigshafen (DE)

(54) Additivarne strahlenhärtbare Bindemittel

(57) Die Erfindung betrifft additivarne, transparente, unverfärbte und unvernetzte strahlenhärtbare Bindemittel, die erhältlich sind durch polymeranaloge Umsetzung von epoxidgruppen-haltigen (Meth)acrylat-Copolymerisaten (A) mit einer ungesättigten Monocarbonsäure (B), wobei a) das Copolymerisat (A) mit mindestens 2 Äquivalenten der Carbonsäure (B), b) in Abwesenheit von Reaktionsbeschleunigern und Inhibitoren,

c) in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor, d) lösungsmittelfrei, e) bei 130 bis 170°C, f) mit einem Umsetzungsgrad von mindestens 90% in einer möglichst kurzen, aber hinreichenden mittleren Verweilzeit, die unterhalb von 13 bis 22 Minuten liegt, umgesetzt wird. Die Umsetzungsprodukte enthalten kaum Nebenprodukte und sind vorteilhafte Bindemittel für Klar- und Pulverlacke.

EP 1 142 915 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft additivarme transparente, unverfärbte und unvernetzte strahlenhärtbare Bindemittel, die durch polymeranaloge Umsetzung eines epoxidgruppenhaltigen Acrylcopolymerisats mit einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure hergestellt sind.

[0002] Bindemittel der vorgenannten Art sind an sich bekannt. So ist z.B. aus der Patentanmeldung WO 93/25590 bekannt, Polymere mit ungesättigten Seitengruppierungen für Decklacke in der Automobilindustrie herzustellen, indem ein Copolymerisat A, das Monomere (a) mit einer Epoxy-, Carbonsäure-, Hydroxyl- oder Isocyanatogruppe einpolymerisiert enthielt, polymeranalog mit einem Monomeren (B) umgesetzt wird, das eine funktionelle Gruppierung enthielt, die mit der funktionellen Gruppe des Copolymerisats (A) reagieren kann. Monomere B waren z.B. (Meth)acrylsäure, Glycidyl(meth)acrylat, Allylglycidylether, Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Maleinsäure. Zur batchweisen polymeranalogen Umsetzung wurden die funktionellen Monomeren B bei 50 bis 150°C unter Röhren in ca. 50%-ige Lösungen der Copolymerisate A eingetropft in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers für die Umsetzung der funktionellen Gruppen sowie in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors wie einer Hydrochinonverbindung. Der Ansatz wurde dann unter Röhren einige Stunden bei der genannten Temperatur gehalten. Gemäß der DE-A 4337482 wurden solche Acrylcopolymerisate A polymeranalog mit den funktionellen olefinisch ungesättigten Monomeren B in hochkonzentrierter Lösung oder in Substanz bei 70 bis 150°C bei einer mittleren Verweilzeit von insbesondere 5 bis 10 Minuten umgesetzt, wobei das Verhältnis der funktionellen Gruppen des Copolymerisats A zu den funktionellen Gruppen des Monomeren B bevorzugt 1:1 betrug. Auch hier erfolgte nach den Beispielen die polymeranaloge Umsetzung in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers (eines Phosphins) und eines Phenothiazins als üblichem Polymerisationsinhibitor (vgl. auch Spalte 6, Zeile 65 bis Spalte 7, Zeile 3). Die WO 97/46 594 beschreibt, daß sich entsprechende polymeranaloge Umsetzungen auch bei einer Temperatur von 150 bis 200°C während 50 bis 60 Minuten in Abwesenheit eines Reaktionsbeschleunigers ohne Gelierung durchführen lassen, wenn man in Gegenwart angemessener Inhibitormengen (vgl. S.1, letzter Textabsatz sowie Anspruch 1) und mit wirksamem Wärmeaustausch arbeitet und das Entstehen lokaler Überhitzungen vermeidet. Als Inhibitoren sind Hydrochinon und dessen Monoether, Phenothiazin, aromatische Diamine und Triphenylphosphit genannt.

[0003] Es hat sich nun gezeigt, daß strahlen- und insbesondere UV-härtbare Bindemittel dieser Art besonders vorteilhaft bei manchen Anwendungen sind und verbesserte optische Eigenschaften und Witterungsstabilität aufweisen, wenn sie möglichst wenig niedermolekulare Nebenbestandteile, wie Inhibitoren oder Reaktionsbeschleuniger bzw. Katalysatoren enthalten.

[0004] Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, strahlenhärtbare Bindemittel mit seitengesättigten olefinisch ungesättigten C=C-Doppelbindungen durch polymeranaloge Umsetzung von Epoxidgruppen enthaltenden Acrylcopolymerisaten mit carboxylgruppenhaltigen Monomeren mit verminderter Gehalt an niedermolekularen Nebenbestandteilen und somit verbesserten optischen Eigenschaften herzustellen, die besonders vorteilhaft als transparente unverfärbte Lackbindemittel für z.B. Deck- und Klarlacke verwendet werden können.

[0005] Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch additivarme strahlenhärtbare Bindemittel, die erhältlich sind durch polymeranaloge Umsetzung von

A) epoxidgruppenhaltigen (Meth)acrylat-Copolymerisaten mit

20 B) mindestens einer olefinisch ungesättigten aliphatischen C₃-C₆-Monocarbonsäure, wobei die polymeranaloge Umsetzung der Copolymerisate A

25 a) mit mindestens 2, bevorzugt mit 2 bis 3 Äquivalenten, bezogen auf die Menge der Epoxidgruppen des Copolymerisats A, der Carbonsäure B

30 b) in Abwesenheit einer wesentlichen Menge an Reaktionsbeschleunigern und Polymerisationsinhibitoren,

35 c) in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor,

d) im wesentlichen lösungsmittelfrei und bevorzugt in Substanz,

e) bei einer Reaktionstemperatur von 130 bis 170°C,

f) mit einem Umsetzungsgrad der Epoxidgruppen des Copolymerisats A von mindestens 90% und bevorzugt mindestens 95% erfolgt,

45 g) wobei eine möglichst kurze, jedoch zur Erzielung des gewählten Umsetzungsgrades f) hinreichende mittlere Verweilzeit eingestellt wird, die eine proportional zur steigenden Reaktionstemperatur e) sich verkürzende maximale mittlere Verweilzeit nicht überschreitet, die 32 Minuten bei 130°C, 25 Minuten bei 140°C, 20 Minuten bei 150°C, 17 Minuten bei 160°C und 13 Minuten bei 170°C beträgt.

55 [0006] Es war überraschend, daß die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte im wesentlichen lösungsmittelfrei bei hohen Reaktionstemperaturen in Abwesenheit üblicher Inhibitoren, z.B. Phenolverbindungen

oder Phenothiazine, und in Abwesenheit von Reaktionsbeschleunigern bzw. Katalysatoren für die Epoxid-Carbonsäure-Reaktion mit hohem Umsetzungsgrad der Epoxidgruppen hergestellt werden konnten, ohne daß bei der Umsetzung Vernetzungen auftraten und/oder ein starker Anstieg des Molekulargewichtes bzw. der Viskosität des Polymers eintrat. Die erzielte Verminderung des Produktes an niedermolekularen Nebenbestandteilen führt zu verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften des Produkts wie verbesserten optischen Eigenschaften.

[0007] Als epoxidgruppenhaltige (Meth)acrylat-Copolymerisate A für die Herstellung der erfindungsgemäßen polymeranalogen Umsetzungsprodukte kommen insbesondere Copolymerisate von Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern in Frage, die 40 bis 95 Gew.-% Acylester- und/oder Methacrylester und 5 bis 60 und insbesondere 10 bis 35 Gew.-% eines copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomers mit einer Epoxidgruppe einpolymerisiert enthalten. Geeignete Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind insbesondere Alkylester mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylate und -methacrylate, wie n-Butylacrylat und n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und n-Decylacrylat. Die Copolymerisate können aber auch andere copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere z.B. Styrol, α -Methylstyrol, Vinylester wie Vinylacetat oder (Meth)acrylnitril einpolymerisiert enthalten, soweit die anderen Monomeren keine funktionellen Gruppen enthalten, die die polymeranaloge Umsetzung zwischen den Epoxy- und Carboxylgruppen wesentlich beeinträchtigen. Beispiele geeigneter Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomerer mit einer Epoxidgruppe sind insbesondere olefinisch ungesättigte Glycidylester und -ether wie Allylglycidylether, Glycidylcrotonat, und bevorzugt Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat.

[0008] Durch eine geeignete Auswahl von "harte" Homopolymerisate ($T_g > 20^\circ\text{C}$) und "weiche" ($T_g < 0^\circ\text{C}$) Homopolymerisate bildenden Monomeren und der Molekulargewichte lassen sich in an sich bekannter Weise für den Verwendungszweck der polymeranalogen Umsetzungsprodukte als Lacke geeignete Copolymerisate A herstellen. Geeignete harte und weiche Homopolymerisate bildende Monomere sind z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A21, S.169 (1992) beschrieben. Bevorzugt weisen die Copolymerisate A ein durchschnittliches Molekulargewicht M_n von ca. 1500 bis 10000 und insbesondere ca. 1500 bis 6000 und eine Polydispersität M_w/M_n von kleiner als 4 und insbesondere kleiner als 3 auf. Die Herstellung solcher Copolymerisate A ist an sich bekannt (vgl. z.B. EP-B 0156170 oder DE-A 4 337 481) und erfolgt bevorzugt durch radikalische Copolymerisation in Substanz oder Lösung bei Temperaturen oberhalb von 150°C in kurzer Polymerisationszeit (< 90, bevorzugt < 25 Minu-

ten) bis zu einem Umsatz von ca. 80 bis 90% und anschließender Entgasung des Copolymerisats A.

- [0009] Carbonsäuregruppen enthaltende Monomere B für die polymeranaloge Umsetzung sind olefinisch ungesättigte aliphatische C_3 - C_6 -Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Crotonsäure. Bevorzugt ist die Umsetzung der Copolymerisate A mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Zur Vermeidung der Entstehung von Vernetzungen und zur Erzielung eines hohen Umsetzungsgrades der Epoxidgruppen des Copolymerisats A bei der polymeranalogen Umsetzung hat es sich als wesentlich erwiesen, das Copolymerisat A mit einem deutlichen molaren Überschuß der Carboxylgruppen des Monomers B im Verhältnis zu der Menge der Epoxidgruppen des Copolymerisats A umzusetzen. So wird das Copolymerisat mit mindestens 2 und bevorzugt mit 2 bis 3 Äquivalenten, bezogen auf die Menge der Epoxidgruppen des Copolymerisats A, der ungesättigten Carbonsäure B umgesetzt.
- [0010] Es ist bekannt, dass bei der polymeranalogen Umsetzung eines Copolymerisats mit einem funktionellen polymerisierbaren Monomer die Gefahr besteht, dass das Monomere für sich polymerisiert und/oder unter Einbeziehung der durch die Umsetzung entstandenen seitenständigen ungesättigten Gruppierungen des Copolymeren vernetzte Polymere entstehen. Die Wahrscheinlichkeit zur Polymerisation und Vernetzung steigt bekanntlich mit der Reaktionszeit und besonders mit der Reaktionstemperatur. Aus diesem Grund ist in der oben als Stand der Technik zitierten Patentanmeldung WO 97/46594 der Zusatz von angemessenen Mengen an Polymerisationsinhibitoren (S.1, letzter Absatz) als unbedingt erforderliche Maßnahme angegeben. Viele Polymerisationen von Monomeren erfolgen bekanntlich bereits bei 80 bis 100°C. Es war somit unerwartet, dass die erfindungsgemäßen unvernetzten Umsetzungsprodukte bei Reaktionstemperaturen von 130 bis 170°C in Abwesenheit wesentlicher Mengen an Reaktionsbeschleunigern für die Epoxid-Carbonsäure-Reaktion und in Abwesenheit wesentlicher Mengen an Polymerisationsinhibitoren hergestellt werden konnten. Als wesentliche Menge eines Reaktionsbeschleunigers wird hierbei eine für die Reaktionsbeschleunigung wirksame Menge desselben verstanden. Als wesentliche Menge eines Polymerisationsinhibitors wird eine als Inhibitor wirksame Menge eines Polymerisationsinhibitors angesehen, der in vorliegender Art und Menge bei Herstellung oder Anwendung zu einer Verfärbung des polymeranalogen Umsetzungsproduktes führt. "In Abwesenheit wesentlicher Mengen" bedeutet in der Regel in Gegenwart von weniger als 25 Gew.-ppm, meist weniger als 20 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 10 Gew.-ppm an Reaktionsbeschleuniger bzw. Polymerisationsinhibitor, bezogen auf das Copolymerisat A. Bevorzugt setzt man dem Reaktionsgemisch überhaupt keinen Reaktionsbeschleuniger und überhaupt keinen Polymerisationsinhibitor zu. Dies erlaubt einmal, die Menge an unerwünschten niedermolekularen Nebenprodukten in

den strahlenhärtbaren Polymeren zu vermindern. Im Hinblick darauf, dass viele übliche Polymerisationsinhibitoren wie Hydrochinonverbindungen oder Phenothiazin die damit stabilisierten Produkte bei der Herstellung oder Verwendung verfärbten, erlaubt die Tatsache, dass das Umsetzungsprodukt keine wesentlichen Mengen solcher Inhibitoren enthält, die Herstellung und Verwendung transparenter unverfärbter Produkte, was einen deutlichen Vorteil der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte, z.B. bei der Anwendung als Bindemittel für Klarlacke darstellt.

[0011] Die polymeranaloge Umsetzung erfolgt im wesentlichen lösungsmittelfrei bzw. in Substanz bei einer Temperatur von 130 bis 170°C und bevorzugt bei 130 bis 160°C unter wirksamer Durchmischung der Reaktanden in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor bei einer eingestellten mittleren Verweilzeit, die möglichst kurz eingestellt wird, jedoch hinreichend zum Erreichen des Umsetzungsgrades der Epoxidgruppen von mindestens 90%, bevorzugt von mindestens 95% bei den gegebenen Bedingungen ist. Die mittlere Verweilzeit ist abhängig von der gewählten Reaktionstemperatur von 130 bis 170°C. Sie darf dabei eine mit steigender Temperatur sich verkürzende maximale mittlere Verweilzeit nicht überschreiten, die bei 130°C 32 Minuten, bei 140°C 25 Minuten, bei 150°C 20 Minuten, bei 160°C 17 Minuten und bei 170°C 13 Minuten betragen. Maximale mittlere Verweilzeiten für Reaktionstemperaturen, die zwischen den angegebenen Reaktionstemperaturen liegen, lassen sich nach Auftragen der angegebenen Zeit/Reaktionstemperatur-Werte als Funktion der maximalen mittleren Verweilzeit von der Reaktionstemperatur aus der Kurve am einfachsten graphisch ermitteln. Wieviel kürzer bei einer vorgegebenen Reaktionstemperatur die einzustellende mittlere Verweilzeit als die Maximalzeit sein kann, um dennoch den gewünschten Umsetzungsgrad f) von 90 bis 99% der Epoxidgruppen zu erreichen, kann dann in wenigen Vorversuchen ermittelt werden. So lagen bei einer Umsetzung im Extruder bei 140 bis 160°C vorteilhafte und für ein Erzielen eines Umsetzungsgrades f) von mindestens 95% hinreichende mittlere Verweilzeiten bei 10 bis 15 Minuten.

[0012] Die polymeranaloge Umsetzung erfolgt im wesentlichen lösungsmittelfrei in bekannten kontinuierlich betriebenen Reaktoren wie z.B. Rührkesseln. Den Reaktoren können mit Vorteil auch Mischer nachgeschaltet sein. Zweckmäßig ist ferner, den Reaktoren für die Umsetzung der Monomeren B mit dem Copolymerisat A Reaktoren nachzuschalten, in denen das Reaktionsprodukt durch Anlegen eines Unterdrucks von flüchtigen Bestandteilen weitgehend befreit werden kann. Als besonders vorteilhaft hat es sich bei der hohen Viskosität der Reaktionsmischung erwiesen, als Reaktoren Extruder und insbesondere Mehrschneckenextruder zu verwenden, die eine sehr gute Durchmischung des Reaktionsgemisches bei der Reaktionstemperatur in sehr kurzer Zeit gestatten. Eine Übersicht über Bauformen kontinuierlicher Reaktoren und Kriterien für deren Aus-

wahl geben z.B. H.Thiele und H.D.Zettler "Kontinuierliche Reaktionsmaschinen" in "Polymerreaktionen und reaktives Aufbereiten in kontinuierlichen Maschinen", VDI-Verlag, Düsseldorf 1988, sowie H.Hermann

- 5 "Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1972. Sehr geeignet für die polymeranaloge Umsetzung der Copolymerisate A in Substanz mit den reaktiven Monomeren sind Mehrschneckenextruder und insbesondere
- 10 zweiwellige Schneckenmaschinen mit gleichlaufenden Schneckenwellen wie die zweiwiegigen ZSK-Schneckenextruder der Fa. Werner & Pfleiderer. So lassen sich in entsprechenden Extrudern nach einer ersten Eingabe- und Förderzone in einer 2. Zone des Extruders das
- 15 auf etwa Reaktionstemperatur erhitzte und aufgeschmolzene Copolymerisat A mit dem reaktiven Monomer B vermischen. In einer 3. Zone des Extruders oder in einem nachgeschalteten 2. Extruder, wie einem gleichsinnig drehendem Zweischneckenextruder (z.B. der Type ZSK 58 der Fa. Werner & Pfleiderer) kann dann vorteilhaft die umgesetzte Masse entgast, d.h. durch Anlegen eines Unterdruckes von flüchtigen Bestandteilen weitgehend befreit werden, wobei je nach angelegtem Unterdruck die Temperatur in der Entgasungszone
- 20 25 gleich oder verschieden von der Reaktionstemperatur sein kann. Danach wird die im allgemeinen geschmolzene Masse ausgetragen. Es kann sich dann z.B. eine Weiterverarbeitung zu Pulvern geeigneter Teilchendurchmesser anschließen.
- 30 [0013] Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte haben insbesondere Glastemperaturen im Bereich von -20 bis +70°C und sind gut verfilmbar. Sie zeichnen sich durch verbesserte optische Eigenschaften aus, sind überwiegend transparent und unverfärbt, zeigen
- 35 40 gute Härtungseigenschaften und im gehärteten Zustand eine gute Witterungsstabilität. Sie eignen sich auch aufgrund der verminderten Gehalts an Additiven, d.h. niedermolekularen Nebenprodukten, besonders für eine Verwendung als Verpackungslacke und allgemein für eine Anwendung als vielfach verwendbare Klarlacke, Pulverlacke sowie für Powderslurries.

- [0014] Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, aber nicht beschränken. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht. Die Bestimmung des Epoxidwertes erfolgte nach DIN 53188 (vgl.auch Ullmann: Encyclopädie der technischen Chemie, Bd.8, 3.Auflage 1957, S.436). Der Feststoffgehalt wurde gravimetrisch durch 20-minütiges Trocknen bei 200°C bestimmt. Die mittleren Molekulargewichte M_n , M_w sowie die Polydispersität M_w/M_n wurden durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard bestimmt. Die Methoden sind beschrieben im Analytiker-Taschenbuch Band 4, S.433-442, Berlin 1984 sowie in "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, Practice of Gel Permeation Chromatography", Wiley New York 1979. Die angegebenen Viskositäten wurden bestimmt mit einem Platte-Platte-Viskosimeter (C.Gerth, Rheometrie, Ull-

manns Enzyklopädie der Techn. Chemie, Band 19, Seiten 17-18). Die mittlere Verweilzeit der Reaktionsmischung für die polymeranaloge Umsetzung im Reaktionstemperaturbereich im kontinuierlich betriebenen Reaktor schließt allgemein die Verweilzeit in der Entgasungszone nicht ein. Die mittlere Verweilzeit wurde bestimmt, indem am Reaktoreingang dem Reaktionsgemisch ein Titandioxid-Granulat zugefügt wurde, das ein Sensorlicht (Infrarotlicht) diffus reflektiert. Die Sensorintensität, durch die Reflektion verändert, wurde von einem Empfänger am Reaktorende (allgemein vor dem Entgasungsprozeß) detektiert und gab so ein deutlich erkennbares Signal für die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches bzw. des Polymeren im Reaktor. Die Säurezahl (mg KOH pro g Polymer) wurde durch Titration der in Aceton gelösten Probe mit methanolischer Kalilauge bestimmt.

Beispiel 1

[0015] Ein epoxidgruppenhaltiges Copolymerisat A, das 23% Glycidylacrylat, 7% 2-Ethylhexylacrylat, 9% tert. Butylcyclohexylacrylat, 47% Methylmethacrylat und 14% Styrol einpolymerisiert enthielt, ein durchschnittliches Molekulargewicht M_n von 2900 g/mol und eine Polydispersität M_w/M_n von 2,6 hatte, wurde in einem zweiflügeligen ZSK-Extruder der Fa. Werner & Pfleiderer mit gleichsinnig drehenden Schneckenwellen mit 2 Äquivalenten Acrylsäure, bezogen auf die Epoxidgruppenmenge des Copolymerisats A, bei 140°C in Abwesenheit eines Reaktionsbeschleunigers für die Epoxid-Carbonsäure-Reaktion und in Abwesenheit eines Polymerisationsinhibitors bis zu einem Umsatzgrad der Epoxidgruppen des Copolymerisats A von etwa 98% umgesetzt. Die mittlere Verweilzeit betrug etwa 15 Minuten. Das Umsetzungsprodukt wurde danach in einem nachgeschalteten gleichläufigen Zweiwellenextruder der Fa. Werner & Pfleiderer bei einer Temperatur von 140°C durch Anlegen eines Unterdrucks entgast. Es resultierte ein hochtransparentes, unvernetztes und unverfärbtes Umsetzungsprodukt, das sich besonders für die Herstellung eines UV-härtbaren Pulverlackes eignete.

Vergleichsversuch 1

[0016] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden der Acrylsäuremenge vor der Umsetzung 2% Tetramethylammoniumbromid als Reaktionsbeschleuniger und 0,02% Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor zugesetzt, wobei sich die Prozentzahlen auf die Menge an Copolymerisat A beziehen. Die Umsetzung erfolgte ebenfalls bei 140°C bei einer mittleren Verweilzeit von etwa 15 Minuten. Das Umsetzungsprodukt wies nach Entgasung einen Umsetzungsgrad der Epoxidgruppen des Copolymerisats von 98% auf, jedoch war das resultierende Umsetzungsprodukt rötlich gefärbt.

Vergleichsversuch 2

[0017] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde die Umsetzung des Copolymerisats A mit dem reaktiven Monomer in Abwesenheit eines Reaktionsbeschleunigers und in Abwesenheit eines Polymerisationsinhibitors bei 120°C bei einer mittleren Verweilzeit bei der Umsetzung von etwa 15 Minuten durchgeführt. Es resultierte ein unverfärbtes Umsetzungsprodukt, das einen Umsetzungsgrad der Epoxidgruppen des Copolymerisats A von 87% aufwies. Der hohe Restgehalt des Umsetzungsproduktes an Epoxidgruppen gefährdete die Stabilität seiner anwendungstechnischen Eigenschaften.

15

Vergleichsversuch 3

[0018] Vergleichsversuch 1 wurde wiederholt, jedoch betrug die Reaktionstemperatur 120°C. Wie angegeben erfolgte die Umsetzung in Gegenwart von Reaktionsbeschleuniger und Polymerisationsinhibitor. Bei einer mittleren Verweilzeit von etwa 15 Minuten wurde ein Umsetzungsgrad der Epoxidgruppen des Copolymerisats A von 98% erzielt, jedoch war das resultierende Umsetzungsprodukt rötlich verfärbt.

25

Beispiel 3

[0019] Beispiel 1 wurde wiederholt in Abwesenheit eines Reaktionsbeschleunigers und Polymerisationsinhibitors, jedoch bei einer Reaktionstemperatur von 150°C. Die mittlere Verweilzeit betrug 12 Minuten. Es resultierte ein unvernetztes transparentes und unverfärbtes Umsetzungsprodukt, dessen mittleres Molekulargewicht M_n 3250 betrug, d.h. nur wenig höher als das des Copolymerisats A (vgl. Beispiel 1) lag. Der Umsetzungsgrad der Epoxidgruppen des Copolymerisats A betrug 98%.

40

Patentansprüche

1. Additivarme unvernetzte strahlenhärtbare Bindemittel, erhältlich durch polymeranaloge Umsetzung von

45

A) epoxidgruppenhaltigen (Meth)acrylat-Copolymerisaten A mit

50

B) mindestens einer olefinisch ungesättigten aliphatischen C₃-C₆-Monocarbonsäure,

55

wobei die polymeranaloge Umsetzung der Copolymerisate A

a) mit mindestens 2 Äquivalenten, bezogen auf die Epoxidgruppen des Copolymerisats A, der Carbonsäure B

- b) in Abwesenheit einer wesentlichen Menge eines Reaktionsbeschleunigers für die Epoxid-Carbonsäure-Reaktion und in Abwesenheit einer wesentlichen Menge eines Polymerisationsinhibitors,
- c) in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor,
- d) im wesentlichen lösungsmittelfrei,
- e) bei einer Reaktionstemperatur von 130 bis 170°C, und
- f) mit einem Umsetzungsgrad der Epoxidgruppen des Copolymerisats A von mindestens 90% erfolgt,
- g) wobei eine zur Erzielung des gewählten Umsetzungsgrades f) hinreichende mittlere Verweilzeit eingestellt wird, die eine mit steigender Reaktionstemperatur e) sich verkürzende maximale mittlere Verweilzeit nicht überschreitet, die 32 Minuten bei 130°C, 25 Minuten bei 140°C, 20 Minuten bei 150°C, 17 Minuten bei 160°C und 13 Minuten bei 170°C beträgt.
2. Additivarme strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Umsetzungsgrad mindestens 95% beträgt.
3. Additivarme strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem kontinuierlich betriebenen Reaktor um einen Extruder handelt.
4. Additivarme strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionstemperatur im Extruder 140 bis 160°C, der Umsetzungsgrad f) mindestens 95% und die mittlere Verweilzeit etwa 10 bis 15 Minuten betragen.
5. Additivarme strahlenhärtbare Bindemittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Copolymerisat A um ein Alkyl(meth)acrylatcopolymersat handelt, das 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines reaktive Epoxidgruppen enthaltenden Comonomers einpolymerisiert enthält.
6. Additivarme strahlenhärtbare Bindemittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie transparent und unverfärbt sind.
7. Verfahren zur Herstellung der additivarmen strahlenhärtbaren Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 durch polymeranaloge Umsetzung
- A) reaktive Epoxidgruppen enthaltenden Copolymerisaten mit
- B) mindestens einer olefinisch ungesättigten aliphatischen C₃-C₆-Monocarbonsäure,
- wobei die polymeranaloge Umsetzung der Copolymerisate A
- a) mit mindestens 2 Äquivalenten, bezogen auf die Epoxidgruppen des Copolymerisats A, der Carbonsäure B
- b) in Abwesenheit einer wesentlichen Menge eines Reaktionsbeschleunigers für die Epoxid-Carbonsäure-Reaktion und in Abwesenheit einer wesentlichen Menge eines Polymerisationsinhibitors,
- c) in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor,
- d) im wesentlichen lösungsmittelfrei,
- e) bei einer Reaktionstemperatur von 130 bis 170°C, und
- f) mit einem Umsetzungsgrad der Epoxidgruppen des Copolymerisats A von mindestens 90% erfolgt,
- g) wobei eine zur Erzielung des gewählten Umsetzungsgrades f) hinreichende mittlere Verweilzeit eingestellt wird, die eine mit steigender Reaktionstemperatur e) sich verkürzende maximale mittlere Verweilzeit nicht überschreitet, die 32 Minuten bei 130°C, 25 Minuten bei 140°C, 20 Minuten bei 150°C, 17 Minuten bei 160°C und 13 Minuten bei 170°C beträgt.
8. Verwendung der Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für Klarlacke, Pulverlacke, Verpackungslacke oder Powderslurries.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 8413

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	WO 98 20052 A (COOK COMPOSITES AND POLYMERS COMPANY) 14. Mai 1998 (1998-05-14) * Seite 12, Zeile 36 – Seite 13, Zeile 32; Ansprüche 7-21 *	1-8	C08F8/00
D, Y	EP 0 650 979 A (BASF AG) 3. Mai 1995 (1995-05-03) * Spalte 4, Zeile 29 – Spalte 5, Zeile 39 * * Spalte 6, Zeile 25 – Spalte 7, Zeile 12 * * Spalte 7, Zeile 28 – Zeile 35 * * Spalte 7, Zeile 40 – Spalte 8, Zeile 48; Ansprüche 1-7 *	1-8	
Y	DE 26 35 122 A (NIPPON OIL CO., LTD.) 17. Februar 1977 (1977-02-17) * Seite 2, Absatz 4 – Seite 3, Absatz 1 * * Seite 4, Absatz 2 – Seite 5, Absatz 1 * * Seite 5, Absatz 3; Ansprüche 1-11 *	1-8	
D, Y	WO 97 46594 A (VIANOVA RESINS S.P.A.) 11. Dezember 1997 (1997-12-11) * Seite 2, Zeile 5 – Zeile 12; Ansprüche 1-7 *	1-8	C08F C08G
D, A	EP 0 650 978 A (BASF AG) 3. Mai 1995 (1995-05-03) * Spalte 2, Zeile 30 – Spalte 3, Zeile 29 * * Spalte 4, Zeile 26 – Spalte 6, Zeile 20 * * Spalte 6, Zeile 36 – Spalte 7, Zeile 18 * * Spalte 8, Zeile 4 – Spalte 9, Zeile 8; Ansprüche 1-10 *	1	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	24. Juli 2001	Permentier, W.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 8413

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	EP 0 156 170 A (S.C. JOHNSON & SON, INC.) 2. Oktober 1985 (1985-10-02) * Seite 9, Absatz 3 - Seite 10 * * Seite 12, Absatz 6 - Seite 13, Absatz 1 * * Seite 14, Absatz 4 * * Seite 15, Absatz 2 - Seite 16, Absatz 1 * * Seite 19, Absatz 3 - Seite 21 * * Seite 22, Absatz 3 - Seite 25, Absatz 1; Ansprüche 1-10 * ----	1	
A	EP 0 273 795 A (SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A.) 6. Juli 1988 (1988-07-06) * Ansprüche 1-12 * ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	24. Juli 2001		Permentier, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : In der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 8413

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

24-07-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9820052	A	14-05-1998		BR 9712706 A CZ 9901568 A EP 0950071 A HU 9904528 A PL 333007 A		26-10-1999 15-09-1999 20-10-1999 28-05-2000 08-11-1999
EP 650979	A	03-05-1995		DE 4337482 A DE 59400150 D ES 2083887 T JP 7188330 A US 5527859 A		04-05-1995 11-04-1996 16-04-1996 25-07-1995 18-06-1996
DE 2635122	A	17-02-1977		JP 1217867 C JP 52020109 A JP 58050271 B GB 1530516 A US 4037038 A		17-07-1984 15-02-1977 09-11-1983 01-11-1978 19-07-1977
WO 9746594	A	11-12-1997		IT MI961097 A AU 722487 B AU 2962697 A CA 2228267 A EP 0842204 A JP 11511201 T NZ 329657 A		01-12-1997 03-08-2000 05-01-1998 11-12-1997 20-05-1998 28-09-1999 29-06-1999
EP 650978	A	03-05-1995		DE 4337481 A JP 7188570 A US 5484850 A		04-05-1995 25-07-1995 16-01-1996
EP 156170	A	02-10-1985		US 4546160 A AT 39932 T AU 573311 B AU 3926885 A BR 8500900 A CA 1255440 A DE 3567464 D JP 1846221 C JP 5058005 B JP 60215007 A ZA 8501549 A		08-10-1985 15-01-1989 02-06-1988 05-09-1985 22-10-1985 06-06-1989 16-02-1989 25-05-1994 25-08-1993 28-10-1985 30-04-1986
EP 273795	A	06-07-1988		FR 2607509 A FR 2615517 A JP 63179912 A		03-06-1988 25-11-1988 23-07-1988

EPO FORM RP04/81

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82